

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-277073

(43)Date of publication of application : 13.11.1990

(51)Int.Cl.

G03G 5/06
C09B 56/02

(21)Application number : 01-097621

(71)Applicant : DAINICHISEIKA COLOR & CHEM
MFG CO LTD

(22)Date of filing : 19.04.1989

(72)Inventor : KONO TOSHIO
SUDA OSAMU
UMEZAKI TETSUHIRO
HIGASHIDE KAZUHIRO
KOMIYAMA NAKAJI
TANAKA NORIO
SEKINO TOSHIFUMI
HASEGAWA MASARU

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To stabilize various electrophotographic characteristics without being affected by heat, temperature, and light by incorporating an azo compound having at least one azo group and combined with a coupler residue and represented by a specified formula in a photosensitive layer.

CONSTITUTION: The photosensitive layer contains the azo represented by formula I in which X is an atomic group necessary for condensing with the benzene ring and forming an optionally substituted aromatic hydrocarbon or hetero ring; Y is H, halogen, alkyl, or alkoxy; n is an integer of 0 - 4; and each of R1 and R2 is H, optionally substituted alkyl, an optionally substituted aromatic hydrocarbon or heterocyclic group, and each of R1 and R2 may be same or different, thus permitting electrophotographic characteristics, such as electrostatic chargeability, charge holding ability, sensitivity, and stability of low residual potential to be enhanced by using such an azo compound as a carrier generating material.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

⑬ Int. Cl.

G 03 G 5/06
C 09 B 56/02

識別記号

3 6 7

庁内整理番号

6906-2H
7537-4H

⑭ 公開 平成2年(1990)11月13日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全10頁)

⑮ 発明の名称 電子写真感光体

⑯ 特 願 平1-97621

⑰ 出 願 平1(1989)4月19日

⑱ 発 明 者	河 野 寿 夫	千葉県船橋市宮本4-6-19
⑱ 発 明 者	須 田 修	埼玉県大宮市大谷804-26
⑱ 発 明 者	梅 崎 哲 博	埼玉県越谷市赤山町2-176-1
⑱ 発 明 者	東 出 和 弘	埼玉県川口市東傾家3-22-7
⑱ 発 明 者	小 宮 山 仲 二	埼玉県川口市傾家4-2-8
⑱ 発 明 者	田 中 教 雄	東京都足立区中央本町2-14-22
⑱ 発 明 者	昔 農 敏 文	埼玉県川口市傾家4-2-8
⑱ 発 明 者	長 谷 川 勝	東京都渋谷区代々木5-52-12
⑲ 出 願 人	大日精化工業株式会社	東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号
⑳ 代 理 人	弁理士 染 谷 仁	

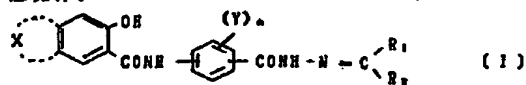
明 細 書

1. 発明の名称

電 子 写 真 感 光 体

2. 特許請求の範囲

(1) 感光層を有する電子写真感光体において、前記感光層が下記一般式〔1〕で示されるカップラー残基と結合したアゾ基を少なくとも一個有する、アゾ化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。



(式中Xは、ベンゼン環と縮合して、置換・未置換の芳香族炭化水素環または置換・未置換の芳香族複素環を構成するのに必要な原子群。Yは水素、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基より選択されるn=0~4の整数の基である。また、R₁、R₂は水素、置換・未置換のアルキル基、置換・未置換のアラルキル基、置換・未置換の芳香族炭

化水素環基、あるいは置換・未置換の芳香族複素環基を示す。ここで、R₁とR₂は同じであっても異なってもよい。)

(4) 請求項第1項に記載の電子写真感光体において、感光層がキャリア発生物質とキャリア輸送物質とを含有し、このキャリア発生物質が上記一般式〔1〕で示されるカップラー残基と結合したアゾ基を少なくとも一個有するアゾ化合物である電子写真感光体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は電子写真感光体に関し、特に特定のアゾ化合物を含有する感光層を設けた新規な電子写真感光体を提供する。

〔従来の技術〕

近年、電子写真方式の利用は複写器の分野に限らず印刷版材、スライドフィルム、マイクロフィルム等の従来は写真技術が使われていた分野へも広がり、またレーザやCRTを光源とする高速ブ

リントーへの応用も検討されている。したがって、電子写真感光体に対する要求も高度で幅広いものになりつつある。

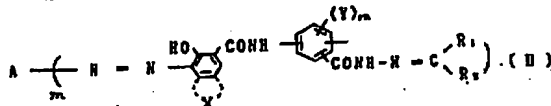
これまで電子写真方式に用いる感光体としては、非晶質セレン、碲化カドミウム、酸化亜鉛等の無機導電性物質を主成分とする感光層を有するものが主体であった。これらの無機物質の感光体は有用なものであるが、一方で様々な欠点もある。

近年、これを補うため種々の有機物質を用いた電子写真感光体が提案され実用に供され始めた。電子写真感光体は、いうまでもなくキャリア発生機能とキャリア輸送機能を有しなければならない。キャリア発生物質として使用できる有機化合物としては、フクロシアニン系、多環キノン系、インジゴ系、ジオキサジン系、キナクリドン系、アゾ系等数多くの顔料が提案されているが、実用化に至ったものはごく限られている。また、キャリア移動物質の選択の範囲も限定されているので、電子写真プロセスの幅広い要求に充分に答えられるものは未だ得られていないのが現状である。

(式中、Xはベンゼン環と縮合して、置換・未置換の芳香族炭化水素環または置換・未置換の芳香族複素環を構成するのに必要な原子群、Yは水素、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基より選択される $\alpha=0\sim4$ の整数の基である。また、R、R₁は水素、置換・未置換のアルキル基、置換・未置換のアラルキル基、置換・未置換の芳香族炭化水素環基あるいは置換・未置換の芳香族複素環基を示す。ここで、R₁とR₂は同じであっても異なってもよい。)

本発明で用いるアゾ化合物のうち、特に好ましいものは下記一般式(II)で示されるビスアゾ化合物、トリスアゾ化合物あるいはテトラキス化合物である。

一般式



(式中、mは1~4の整数を示し、X、Y、R₁、R₂およびnは前述と同様の意味を有する。また

(発明が解決しようとする問題点)

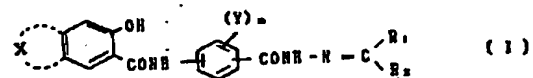
本発明者らは、有機電子写真感光体を改良すべく研究し、特定のアゾ化合物を含有する感光層を設けたものが優れた特性を有することを見出して本発明に至った。

本発明の目的は帯電特性、電荷、保持力、感度、残留電位等の電子写真特性に優れ、かつ被膜物性が良好で繰り返し使用による劣化が少なく、さらに熱、温度、光に対しても諸特性が変化せず、安定した性能を発揮できる電子写真感光体を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

前述の目的を達成するため本発明によれば、感光層を有する電子写真感光体において、前記感光層が次の一般式(I)で示されるカップラー残基と結合したアゾ基を少なくとも一個有するアゾ化合物を含有することを特徴とする。

一般式



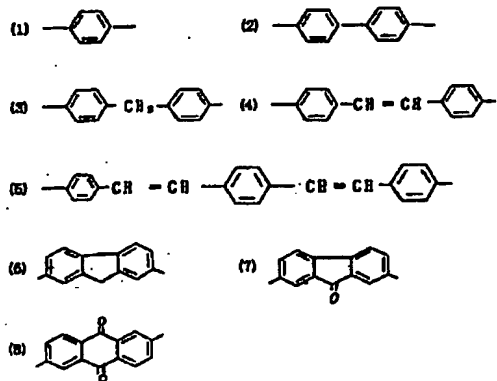
Aはm個の基で(a)少なくとも一個のベンゼン環を有する炭化水素基、(b)少なくとも二個のベンゼン環を有する含窒素炭化水素基および(c)少なくとも二個のベンゼン環と一個の複素環を有する炭化水素基のうち、いずれか一つの基を示す。

上述の(a)および(b)におけるベンゼン環は、他の一つ以上のベンゼン環と縮合して縮合環を形成しても良く、また(c)におけるベンゼン環は他の一つ以上のベンゼン環もしくは複素環と縮合して縮合環を形成しても良い。

上述の(a)、(b)および(c)におけるそれぞれの炭化水素基、含窒素炭化水素基、ベンゼン基および複素環はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アリルアミノ基、アシルアミノ基、ニトロ基、シアノ基あるいはヒドロキシ基等の有機残基によって置換されることもできる。

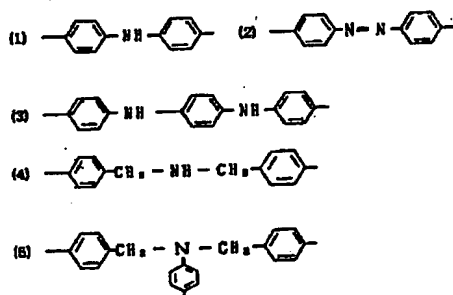
さらに、具体的に説明すると前記(a)、(b)および(c)の具体例は以下のとおりである。

(a)の例としては



等を挙げることができる。

(b) の例としては

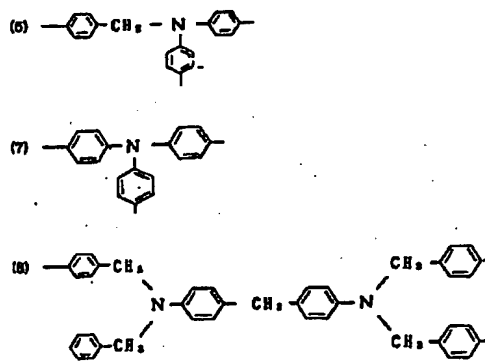


等を挙げることができる。

本発明の電子写真感光体は、上記一般式(Ⅱ)で表されるアゾ化合物の持つ優れたキャリア発生機能をいわゆる積層型または分散型の電子写真感光体のキャリア発生物質として利用することにより、帯電特性、電荷保持力、感度、残留電位等の電子写真特性に優れるばかりでなく、被膜物性が良好で、繰り返し使用による劣化が少なく、さらに熱、温度、光に対しても諸特性が変化せず、安定した性能を発揮できる感光体である。

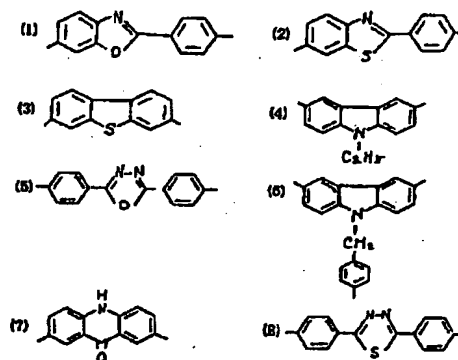
以下に一般式(Ⅱ)で示される本発明に有用なアゾ化合物の具体例を挙げるが、これによって本発明のアゾ化合物が限定されるものではない。

一般式(Ⅱ)で示されるアゾ化合物の具体例



等を挙げることができる。

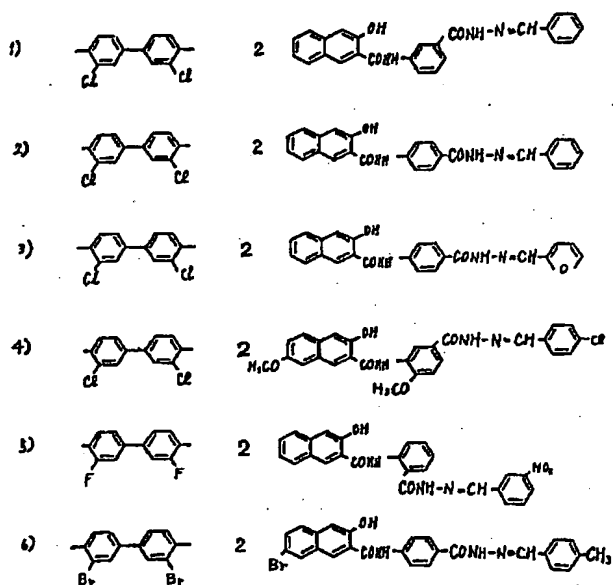
(c) の例としては

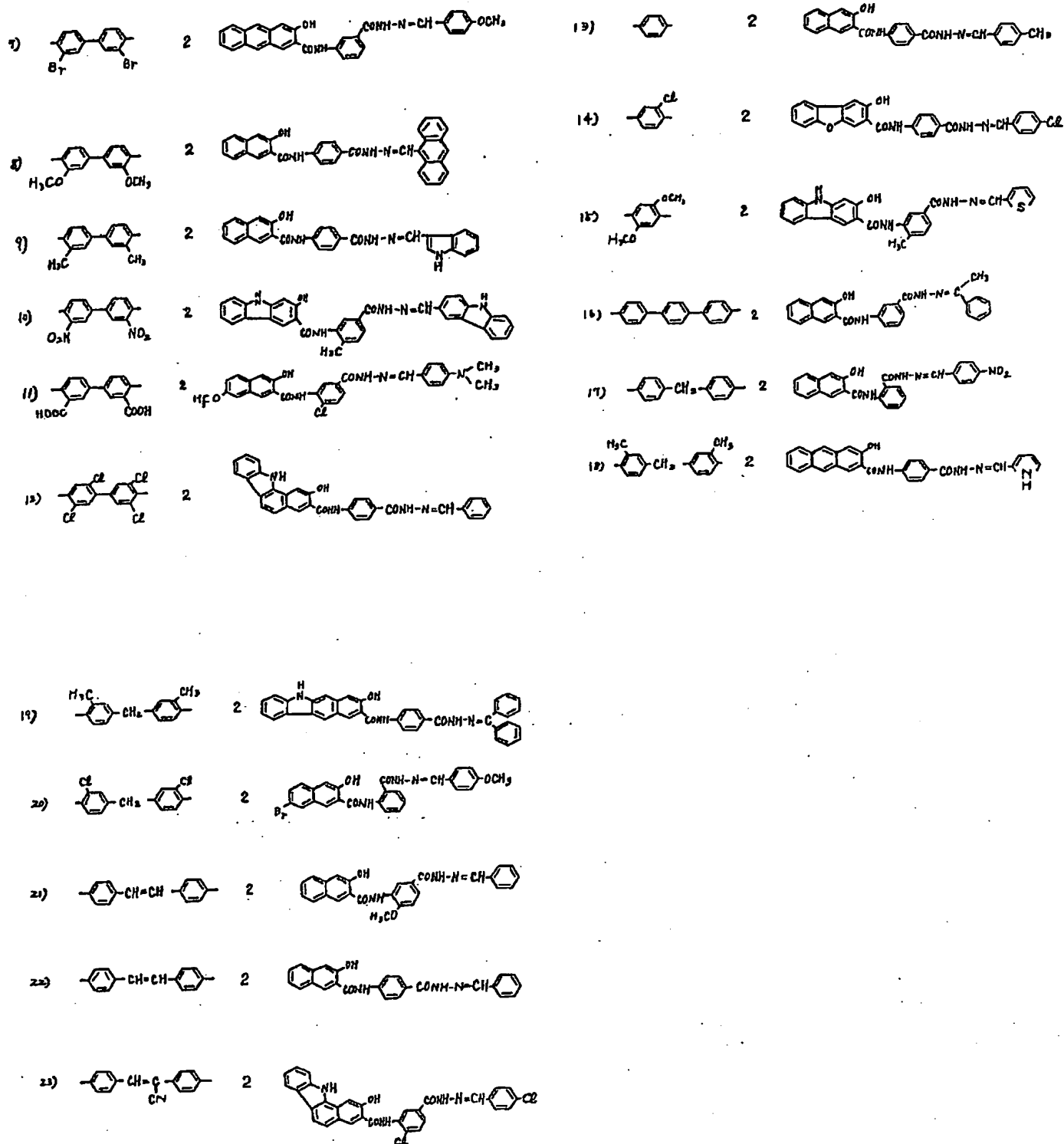


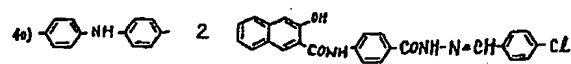
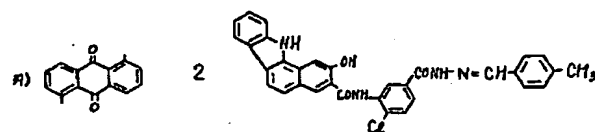
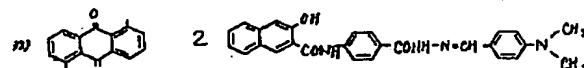
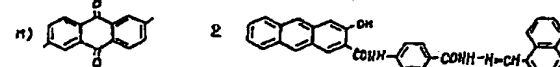
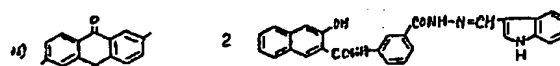
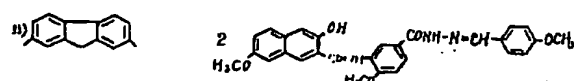
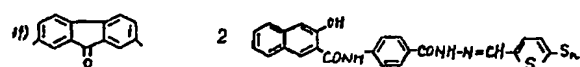
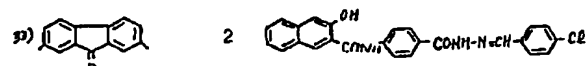
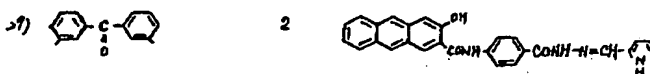
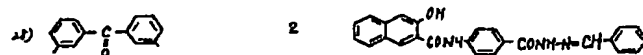
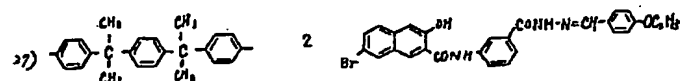
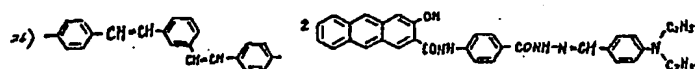
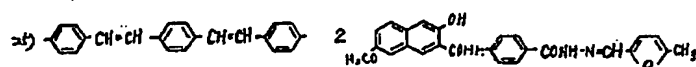
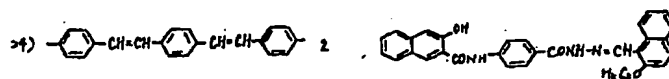
化合物
No.

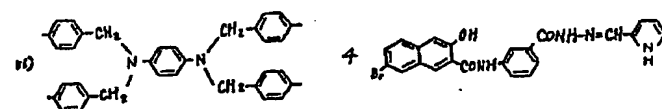
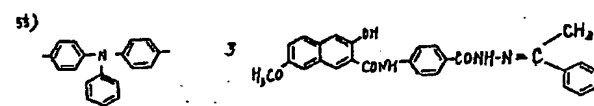
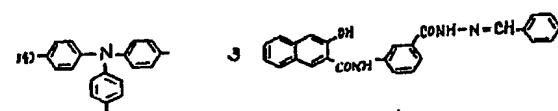
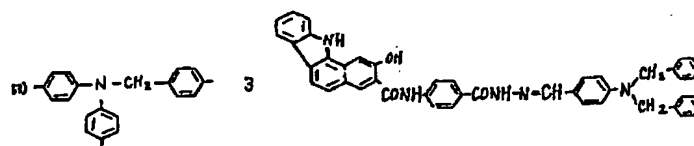
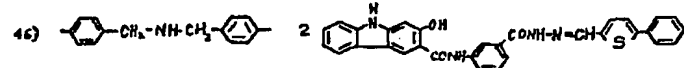
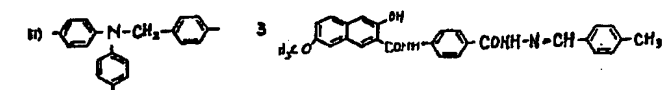
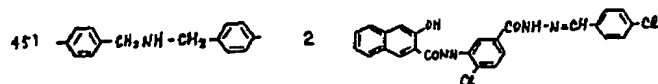
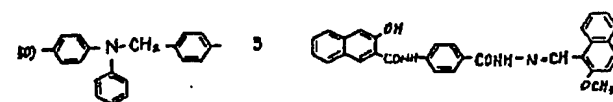
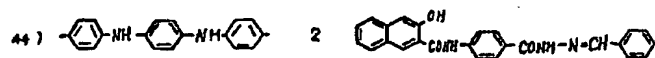
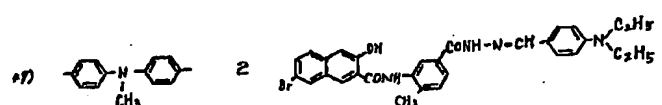
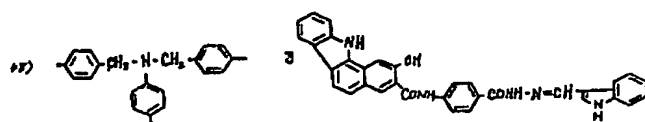
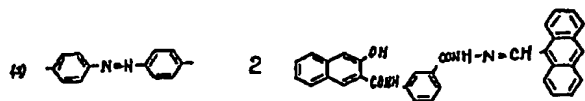
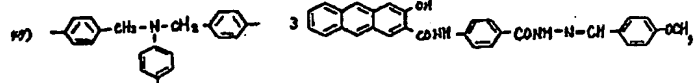
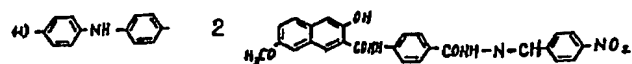
A

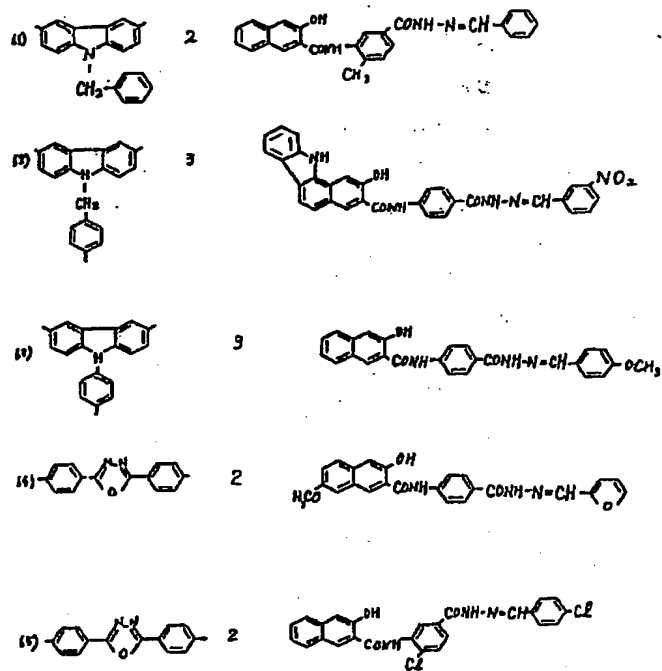
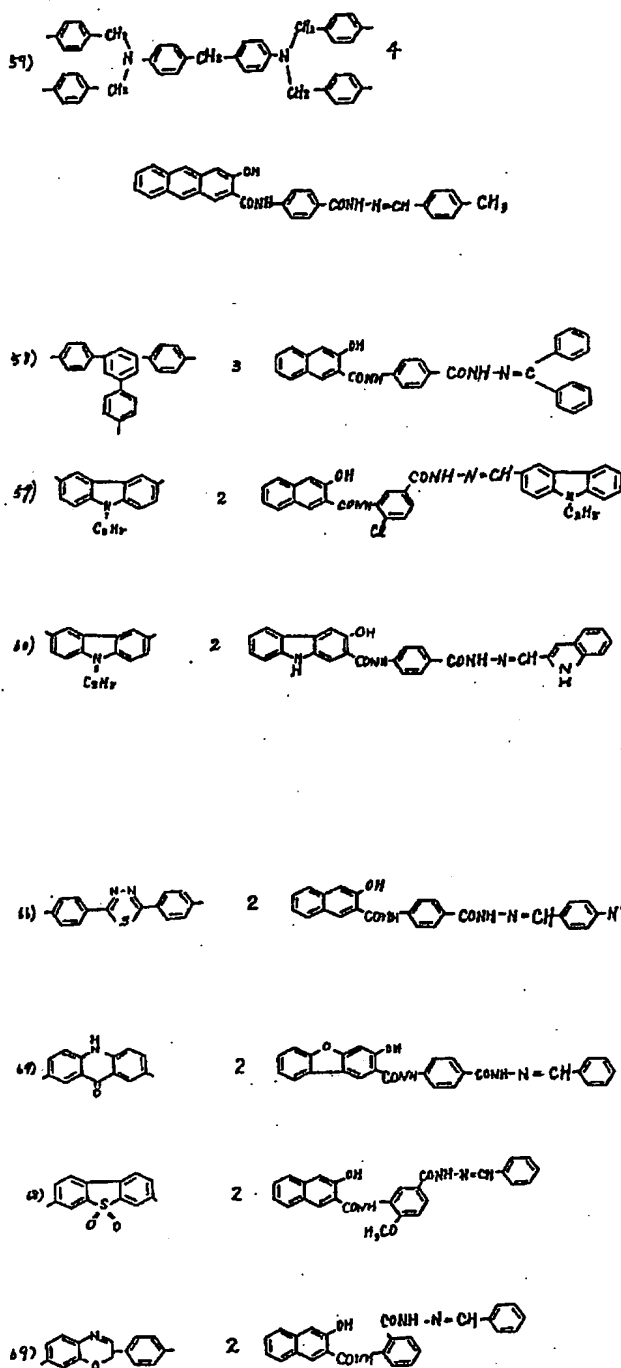
n カップラー成分









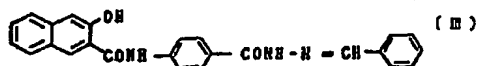


上記の化合物は公知の方法で合成できる。まず出発原料化合物である一般式 A (NH₂)₂ (式中 R は 1~4 を表し、A は前述と同じ意味を表す) で表されるアミンを常法によりジアゾ化し、生じたジアゾニウム塩を前記一般式 (I) のカップラーとアルカリ存在下でカップリングさせる。以下に合成例の一例を挙げるが、他の一般式 (II) で示される構造を持つアゾ化合物も下記の合成例に準じて合成できる。なお、以下の合成例において「部」または「%」は各々重量部または重量%を示すが以下の合成例は本発明の内容を制限するものではない。

合成例 (前記例示化合物 2) の場合

3,3'-ジクロロベンジジン 10.1 部を水 200 部と過塩酸 33 部に分散する。この分散液を 0~5℃に保ち、良く攪拌しながら 10% 亜硝酸ナトリウム水溶液 61 部を 10 分間を要して滴下し、滴下終了後更に 15 分間攪拌してジアゾニウム塩溶液を得る。

次に構造式 (III) のカップラー 34.3 部を



2%水酸化ナトリウム水溶液700部に溶解した後、冷却し、0~5℃に保ちながら上記ジアゾニウム塩水溶液を15分間を要して滴下した。滴下終了後更に2時間攪拌し、生じたアゾ化合物を遊離、充分に水洗して例示化合物1)の粗製物41.6部を得た。これをDMF、メタノール、次いで水で順次洗浄乾燥して精製を得た。

本発明の電子写真感光体の物理的組成は、既知の形態のいずれによっても良い。導電性支持体上にキャリア発生物質である上記のアゾ化合物を主成分とするキャリア発生層と、キャリア輸送物質を主成分とするキャリア輸送層とを積層しても良いし、キャリア発生物質をキャリア輸送物質中に分散させた感光層を設けても良い。これらは中間層を介して設けても良いので次の様なパターンが可能である。

- i) 支持体/キャリア発生層/キャリア輸送層
- ii) 支持体/キャリア輸送層/キャリア発生層
- iii) 支持体/キャリア発生物質を含む輸送層
- iv) 支持体/中間層/キャリア発生層/キャリア

くは3 μ 以下、最悪には1 μ 以下にして分散させる必要がある。バインダーを用いる場合、特に限定はないが、疎水性で誘導率が高く、電気絶縁性のフィルム形成性高分子化合物が好ましい。各種の熱可塑性また熱硬化性の合成樹脂が好適に使用できる。容易に理解されたとおり、前記の媒体はバインダーを溶解する能力を持つと好都合である。バインダーの使用量は、前記キャリア発生物質に対し重量で0.1~5倍の範囲から選ぶ。キャリア発生層の膜厚は0.01~20 μ の範囲とする、好ましくは0.05~5 μ である。

キャリア輸送層は、キャリア輸送物質を適当な媒体に分散あるいは溶解して塗布し、乾燥することにより形成できる。キャリア輸送物質が、ポリ-N-ビニルカルバゾールやポリグリシジルカルバゾールの様なそれ自身でバインダーの役割をも果たすものを使用する場合を除き、バインダーを使用することが好ましい。バインダーとしてはキャリア発生層の形成に使用するバインダーと同様のものが使用できる。バインダーの使用量はキ

ア輸送層

v) 支持体/中間層/キャリア輸送層/キャリア発生層

vi) 支持体/中間層/キャリア発生物質を含む輸送層

ここで中間層とは、バリア層あるいは接着層のことである。上記構成の感光体上に表面保護等の目的で薄い層を設けることも可能である。

キャリア輸送物質には、電子の輸送をするものと、正孔の輸送をするものがあるが、本発明の感光体の形成にはどちらも使用できる。

本発明の電子写真感光体は有機質の光導電性物質を使用する感光体の製造において知られている技術に従って、通常の方法で製造できる。例えば二層構成の感光層を形成するキャリア発生層は前記のアゾ化合物を適当な媒体中で微細粒子とし、必要に応じてバインダーを加え、導電性支持体の上に直接、または中間層を介して塗布するか、または既に形成したキャリア輸送層の上に塗布し乾燥する。媒体中の微細粒子は径5 μ 以下、好まし

くは3 μ 以下、最悪には1 μ 以下にして分散させる必要がある。バインダーを用いる場合、特に限定はないが、疎水性で誘導率が高く、電気絶縁性のフィルム形成性高分子化合物が好ましい。各種の熱可塑性また熱硬化性の合成樹脂が好適に使用できる。容易に理解されたとおり、前記の媒体はバインダーを溶解する能力を持つと好都合である。バインダーの使用量は、前記キャリア発生物質に対し重量で0.1~5倍の範囲から選ぶ。キャリア発生層の膜厚は0.01~20 μ の範囲とする、好ましくは0.05~5 μ である。

一方、分散型のキャリア発生-キャリア輸送層を形成するには、上述のキャリア発生層形成用の分散液に、キャリア輸送物質を溶解あるいは分散させて、導電性支持体上に塗布すれば良い。キャリア輸送物質は任意に選べるが、前述した様なそれ自身バインダーとして役立つものを使用する場合は別として、一般にバインダーを添加することが好ましい。導電性支持体上上記の積層型あるいは分散型の感光層との間に中間層を設ける場合、中間層にはキャリア発生物質、キャリア輸送物質、バインダー、添加剤等の一種あるいは二種以上の混合物で、しかも中間層としての機能を損なわない範囲で常用の材料を用いることができる。膜厚は10 μ 以下で好ましくは1 μ 以下が良い。

本発明の電子写真感光体は、この他にも既知の技術を適用することができる。例えば、感光層は増感剤を含んでいても良い。好適な増感剤は、有

感光導電性物質と電荷移動錯体を形成するルイス酸や染料色素等が挙げられる。また感光層の成膜性、可塑性、機械的強度等を向上させるために、必要に応じて可塑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、滑剤、接着促進剤、分散剤等の添加剤を加えても良く、本発明の目的とする電子写真感光体特性を損なわない範囲でキャリア発生物質、キャリア輸送物質を加えても良い。

本発明においては、キャリア発生層、キャリア輸送層、更に中間層あるいは表面層の形成方法として通常の塗布方法を用いることができる。

本発明の電子写真感光体は、次に掲げる具体例からも明らかな様に帯電特性、感度特性、画像形成性において優れており、感光性も良好であり、また繰り返し使用しても感度や帯電特性の変動が小さく、光減衰も少なく耐光性も高い。

(発明の実施例)

以下の実施例において「部」は重量部を表す。

実施例 1

前記例示化合物1) 1部と、ポリエステル樹脂 (

$V_{90} =$ (暗所での10秒間の電位保持率) = 89 (%)

$E_{1/2} =$ (半減露光量) = 2.0 (mJ/cm²・秒)

実施例 2

例示化合物2)を用いた他は、実施例1と同様にして感光体を製造し、実施例1と同様にして特性を測定したところ、結果は次のとおりであった。

$V_0 = -670$ (V)

$V_{90} = 85$ (%)

$E_{1/2} = 2.0$ (mJ/cm²・秒)

実施例 3

例示化合物3) 1.5部とポリエステル樹脂 (東洋紡「バイロン 200」) 1部とを、1,2-ジクロロエタン 250部中に入れてボールミルで分散させ、分散液をアルミニウム蒸着させたポリエステルフィルムに塗布し、120℃の熱風で30分間乾燥させ、膜厚約 0.5μmのキャリア発生層を設けた。

その上に9-エチルカルバゾール-3-カルボアルデヒド-N、N-ジフェニルヒドラゾン10部とポリエステル樹脂 (前記「バイロン 200」) 10部とを1,2-ジクロロエタン 100部中に溶解した

東洋紡「バイロン 200」) 1部をテトラヒドロフラン50部中に入れてボールミルで充分に分散させ、分散液をワイヤーコーターでアルミ板上に塗布し、120℃の熱風で30分間乾燥して、膜厚が約 0.3μmのキャリア発生層を設けた。

その上に、P-ジエチルアミノベンズアルデヒド-N-フェニル-N-ベンジルヒドラゾン5部とポリカーボネート樹脂 (帝人化成「バンライト L-1250」) 5部とを、1,2-ジクロロエタン70部に溶解した溶液を塗布し、60℃の温風で3時間乾燥して、膜厚14μmのキャリア輸送層を形成した。

この様にして製造した感光体を25℃、RH (相対湿度) 55%の雰囲気中に放置して調湿した後、静電紙試験装置 (川口電機製作所「SP-428」) を用いて、スタティック方式で-5KVの電圧でコロナ帯電し、暗所に10秒間保持した後、タングステンランプを光源として試料面照度が5.0ルクスになる様に露光し、電子写真特性の評価を行った。次の成績が得られた。

V_0 (帯電の初期電圧) = -730 (V)

溶液を塗布し、60℃の温風で3時間乾燥して、膜厚15μmのキャリア輸送層を形成した。

この感光体の特性を測定して次の結果を得た。

$V_0 = -710$ (V)

$V_{90} = 91$ (%)

$E_{1/2} = 2.2$ (mJ/cm²・秒)

実施例 4~25

実施例3における例示化合物3)に代えて、下記の例示化合物を使用し、その他は実施例3と同様にして感光体を製造した。各々の特性は下記のとおりである。

実施例	化合物No.	V_0 (V)	V_{90} (%)	$E_{1/2}$ (mJ/cm ² ・秒)
4	8)	760	84	5.1
5	13)	800	79	3.7
6	16)	680	83	2.1
7	18)	720	75	2.4
8	21)	680	91	2.0
9	23)	630	80	1.8
10	24)	840	89	2.3
11	27)	780	96	4.4

12	34)	810	72	1.9
13	37)	750	86	2.1
14	40)	740	90	1.7
15	44)	630	87	2.3
16	47)	820	83	2.0
17	51)	700	85	3.0
18	52)	590	90	1.9
19	54)	780	79	2.0
20	57)	680	92	2.4
21	60)	730	96	2.7
22	65)	750	87	1.8
23	66)	660	88	2.6
24	68)	550	90	4.2
25	69)	790	95	1.5

実施例 26

実施例 1 で製造した感光体の帯電・放電を 1000 回繰り返し、特性の変化を調べた。結果は次のとおりで繰り返し安定性は優れていることが判った。

	100 回目	1000 回目
V _{max} (-V)	730	740

り帯電させ、最大光量 30 ルクス・秒で像露光した後、現像ついで転写を行ったところ、コントラストが充分で露調性の良い鮮明な画像が得られた。転写試験を 2000 回繰り返ししても画像は良好で変化は見られなかった。

〔発明の効果〕

本発明の電子写真感光体は、上記一般式 (1) で表されるアゾ化合物の持つ優れたキャリア発生機能をいわゆる積層型または分散型の電子写真感光体のキャリア発生物質として利用することにより、帯電特性、電荷、保持力、感度、残留電位等の電子写真特性に優れるばかりでなく、接膜物性が良好で、繰り返し使用による劣化が少なく、さらに熱、温度、光に対しても諸特性が変化せず、安定した性能を発揮でき、実用上有用な感光体である。

特許出願人 大日精化工業株式会社

代理人 弁理士 染 谷



V _{max} (%)	90	87
E _{1/2} (ルクス・秒)	1.9	2.1

実施例 27

アルミ貼り合わせポリエステルフィルム（アルミ箔の膜厚 10 μ）上に塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体（積水化学「エスレック MF-10」）からなる厚さ 0.02 μ の中間層を設け、その上に例示化合物 2) 1 部を 1,4-ジオキサン 50 部中にアトライターで分散させた分散液を塗布し 120℃ の熱風で 30 分間乾燥して膜厚 0.2 μ のキャリア発生層を設けた。

その上に 2,5-ビス（p-N、N-ジメチルアミノフェニル）-1,3,4-オキサジアゾール 6 部とポリカーボネート樹脂（三菱ガス化学「ユーピロン S-1000」）10 部とを、1,2-ジクロロエタン 100 部中に溶解した溶液を塗布し、60℃ の温風で 3 時間乾燥して、膜厚 10 μ のキャリア輸送層を形成した。こうして得た感光体の E_{1/2} を測定したところ、2.1 ルクス・秒であった。

この感光体を暗所で -7 KV のコロナ放電によ